

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-289142

(43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

H01M 4/02

H01M 4/04

(21)Application number : 08-101526

(71)Applicant : NEC CORP
DAIDO STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.1996

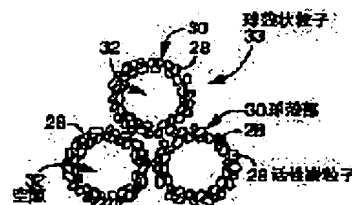
(72)Inventor : KIBI YUKARI
SAITO TAKAYUKI
TAKAGI SHINOBU
SHIMIZU TAKASUMI
KODAMA KENJI

(54) ACTIVE CARBON ELECTRODE, MANUFACTURE THEREOF AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active carbon electrode which has a sufficiently high ion mobility, a method for manufacturing the electrode, and an electric double layer capacitor which is sufficiently small in its capacitance reduction rate.

SOLUTION: The active carbon is made up of many hollow spherical shells 30 made of active carbon particles 28 mutually coupled and spherical voids 32 defined within the shells 30. For this reason, the voids 32 enables formation of a relatively large passage through which ions can be easily passed through the structure of the active carbon. And the thickness of the hollow spherical shells 30, that is, the thickness of the active carbon particles 28, through which ions have to pass, becomes smaller than that when the particles 28 are nearly uniformly dispersed all over the active carbon structure. Thereby the carbon structure can provide a small mobility resistance to the ions. Thus an active carbon electrode 10 can have a sufficiently high ion mobility, which leads to realization of an electric double layer capacitor which has a sufficiently small capacitance reduction ratio.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 13.09.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-289142

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M 4/02	B
	4/04		4/04	A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-101526

(22) 出願日 平成8年(1996)4月23日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(72) 発明者 吉備 ゆかり

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 斉藤 貴之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池田 治幸 (外2名)

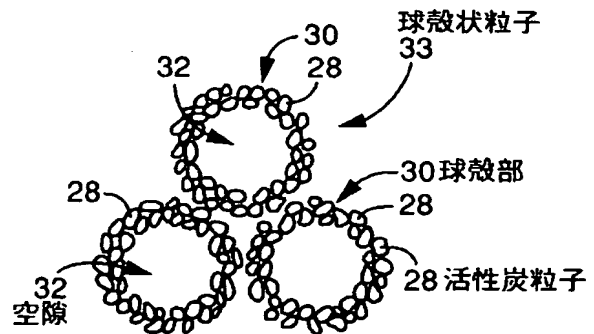
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭電極およびその製造方法並びに電気二重層コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極およびその製造方法、並びに容量減少率が十分に小さい電気二重層コンデンサを提供する。

【解決手段】 活性炭電極10の組織は、相互に結合させられた活性炭粒子28により形成された多数の中空の球殻部30と、その球殻部30の内側にそれぞれ形成された球状の空隙32とを有して構成される。そのため、その空隙32によって活性炭組織内部にイオンが容易に通ることが可能な比較的大きい流路が備えられることとなると共に、中空の球殻部30の厚みすなわちイオンが通り抜けなければならない活性炭粒子28の厚みは、活性炭組織全体に亘って活性炭粒子28が略均一に分散させられている場合に比較して薄くなる。これにより、活性炭組織がイオンに与える移動抵抗が小さくなり、十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極10を得ることができ、延いては容量減少率が十分に小さい電気二重層コンデンサを得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭粉末が相互に結合された活性炭組織を有する活性炭電極であって、前記活性炭組織が、前記活性炭粉末を含む中空の球殻状粒子が相互に結合されて構成されたものであることを特徴とする活性炭電極。

【請求項2】 活性炭粉末と熱硬化性樹脂とから所定粒径の中空の球殻状造粒粒子を造粒する造粒工程と、該造粒工程により所定粒径に造粒された球殻状造粒粒子から所定の電極形状の成形体を得る成形工程と、該成形体を非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、前記熱硬化性樹脂を炭化して活性炭電極を得る熱処理工程とを含む活性炭電極の製造方法。

【請求項3】 前記造粒工程は、前記活性炭粉末と前記熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂を溶解する所定の溶剤とを混合してスラリーを作製する混合工程と、該スラリーを噴霧乾燥することにより、前記所定粒径の中空の球殻状造粒粒子を造粒する噴霧乾燥工程とを、含むことを特徴とする請求項2の活性炭電極の製造方法。

【請求項4】 前記溶剤が、水、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、炭化水素、芳香族、テトラヒドロフラン、ジオキサン、およびシクロヘキサノンのうち少なくとも1種類以上から成るものである請求項3の活性炭電極の製造方法。

【請求項5】 請求項1の活性炭電極または請求項2乃至請求項4の何れかの活性炭電極の製造方法により製造された活性炭電極を用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層コンデンサや二次電池の負極等に用いられる活性炭電極およびその製造方法並びに電気二重層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、電気二重層コンデンサはメモリバックアップ用部品として広く用いられている。電気二重層コンデンサとは、一対の電極を構成する導電体と電解質溶液との界面にそれぞれ符号の異なる一対の電荷層（電気二重層）が生じることを利用したものであり、充放電に伴う寿命劣化が生じ得ないという特徴を有している。そのため、例えば、電池または商用交流電源を直流に変換した電源と並列に電気二重層コンデンサを接続し、電源の瞬断時に電気二重層コンデンサに蓄積された電荷により種々の部品のバックアップをするという形で使用されている。

【0003】従来、上記のような電気二重層コンデンサの電極としては、活性炭粉末や活性炭繊維等が用いられていた。電気二重層コンデンサの静電容量は電気二重層に蓄えられる電荷量により決定されることから、電極の

表面積が大きいほど大きな静電容量を得ることができるため、高い導電性と比表面積とを有する活性炭が電極材料として適しているのである。ところが、活性炭は一般に粉末或いは繊維状であるため、電極として用いる場合には、例えば金属ケース等に収納して加圧することにより粉末或いは繊維間の電氣的接触を確保していた。したがって、大きな静電容量を得るためには、活性炭量を多くして表面積を大きくすると共にその活性炭の電氣的接触を一層確実にするために加圧力を高くすることが必要となって金属ケースが極めて大きくなるため、実用的な大きさの電気二重層コンデンサとしてはせいぜい数F程度の静電容量しか得られないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、電気二重層コンデンサの寸法を比較的小さく保ったまま高い静電容量を得る目的で、熱硬化性樹脂を利用して活性炭粉末を固形化することにより、高い比表面積を有し且つ加圧することなく電氣的接触が得られる活性炭電極の製造方法が提案されている。例えば本願出願人が先に出願した特願平7-179975号（未公開）に記載されている活性炭電極の製造方法がそれである。この製造方法においては、例えば、活性炭粉末と熱硬化性樹脂とを混合した混合粉体をアセトン等の溶剤中で混練した後、乾燥することにより固化し、この固形物を粉砕して篩を通すことで所定粒径の球状粒子に造粒し、その球状粒子から冷間加圧成形によって所定の電極形状の成形体を成形し、これを熱処理することで活性炭電極が作製される。この技術によれば、活性炭粉末が特に比表面積を低下させられることなく固形化させられているため、高い比表面積を有して例えば10F以上の高い静電容量を有する電気二重層コンデンサを構成し得る活性炭電極を得ることができる。このような電気二重層コンデンサは、大容量且つ等価直列抵抗が低いことから、電気自動車等のパルスパワー用電源としても応用が可能である。

【0005】ところで、上記の製造方法で作製した活性炭電極を用いた電気二重層コンデンサの特性を詳細に評価したところ、大電流充放電時に電荷の蓄積および放出が効率よく行われなことが明らかとなった。この原因は以下のように説明できる。すなわち、電気二重層コンデンサ内に封入された電解質溶液は、活性炭電極の表面から内部に連通するマクロ孔から成る流路を通してその内部の活性炭表面と接しており、電解質イオン（以下、単にイオンという）はその流路を通して移動させられる。この場合において、上記従来の活性炭電極では、大電流すなわちイオンの速い動きに対してこの流路が相対的に小さく、その移動が大きく妨げられると考えられる。そのため、大電流での充放電時にイオンの移動抵抗による大きな電圧降下が発生し、蓄積または放出される電荷が小電流での充放電時に比較して大幅に小さくなるのである。

【0006】上記の電荷の蓄積・放出効率の低下は、静電容量が見掛け上減少することと等価である。したがって、上記従来の電気二重層コンデンサにおいては、小電流充放電時の静電容量 C_1 に対する大電流充放電時の静電容量 C_2 の減少の割合である容量減少率 $([C_1 - C_2] / C_1)$ が大きく、例えば、電流値の比を数百倍程度とすると30%以上に達するという問題があった。しかしながら、通常、電気二重層コンデンサの静電容量は、イオンの易動度に対する影響の少ない、例えば一対の活性炭電極の相対する面積で規格化した値で数 mA/cm^2 程度の小電流で定電流放電することによって測定される一方、実際の使用時においては、一般にその測定電流の数百倍以上の大電流で充放電せられる。そのため、電気二重層コンデンサにおいては、電荷の蓄積および放出が可及的に効率よく行われること、すなわち、容量減少率が可及的に小さいことが望まれるのである。

【0007】上記の問題について、本願出願人等が研究を重ねた結果、容量減少率は活性炭電極の焼結密度に関連し、焼結密度が高くなる程増大することが判明した。このような傾向となるのは、焼結密度が高くなると活性炭粉末粒子相互の間隔が小さくなること等に起因して、イオンが移動する際の抵抗が大きくなり易動度が低下せられるためと考えられる。したがって、容量減少率を可及的に高めるために、例えば、熱処理温度を低くすることによって活性炭電極の焼結密度を小さくすることが考えられる。しかしながら、焼結密度を小さくする程活性炭電極の機械的強度は低下する傾向にあるため、容量減少率が十分に小さくなるまで焼結密度を低くすることは困難であった。すなわち、前記の製造方法で造粒された球状粒子は内部にも活性炭が存在する中実体となっ

ていることから、この球状粒子が結合させられることにより得られる活性炭電極は球状粒子内において活性炭が略均一に分散させられた組織を備えることとなる。このため、球状粒子内において活性炭の表面と電解質溶液との間で移動させられるイオンの移動抵抗は、球状粒子の内部側に向かうに従って大きくなって、焼結密度を低くしても活性炭電極全体としてのイオンの易動度を大きく向上させることができないのである。

【0008】本発明は、以上の事情を背景として為されたものであって、その目的とするところは、十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極およびその製造方法、並びに容量減少率が十分に小さい電気二重層コンデンサを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための第1の手段】斯かる目的を達成するため、第1発明の活性炭電極の要旨とするところは、活性炭粉末が相互に結合された活性炭組織を有する活性炭電極であって、(a) 前記活性炭組織が、前記活性炭粉末を含む中空の球殻状粒子が相互に結合されて構成されたものであることにある。

【0010】

【第1発明の効果】このようにすれば、活性炭電極の組織は、活性炭粉末を含む中空の球殻状粒子が相互に結合されて構成される。そのため、球殻状粒子の内部に存在する空隙によって、活性炭組織内部にイオンが容易に通ることが可能な比較的大きい流路が備えられることとなると共に、中空の球殻状粒子の厚みすなわちイオンが通り抜けなければならない活性炭粉末の厚みは、球状粒子内において活性炭が略均一に分散させられている場合に比較して薄くなる。これにより、活性炭組織がイオンに与える移動抵抗が小さくなり、十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極を得ることができる。なお、活性炭組織は、必ずしも中空の球殻状粒子のみから構成されていなくとも良く、例えば、中実の球状粒子が含まれていても、少なくとも一部が中空の球殻状粒子から構成されていれば良い。また、本願において「中空の球殻状粒子」とは、内部に空間を有する球状の粒子ををいうが、その空間は必ずしも閉空間に限られず、例えば、球殻状粒子の外殻部の一部が欠けることによって外界に連続させられた開空間をも含むものである。また、球殻状粒子は、必ずしも完全な球状である必要はなく、例えば、一部が窪んだ略球状となっても差し支えない。

【0011】

【課題を解決するための第2の手段】また、前記の目的を達成するため、第2発明の活性炭電極の製造方法の要旨とするところは、(b) 活性炭粉末と熱硬化性樹脂とから所定粒径の中空の球殻状造粒粒子を造粒する造粒工程と、(c) その造粒工程により所定粒径に造粒された球殻状造粒粒子から所定の電極形状の成形体を得る成形工程と、(d) その成形体を非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、前記熱硬化性樹脂を炭化して活性炭電極を得る熱処理工程とを含むことにある。

【0012】

【第2発明の効果】このようにすれば、造粒工程において、活性炭粉末と熱硬化性樹脂とから所定粒径の球殻状造粒粒子が造粒され、成形工程において、その球殻状造粒粒子から所定の電極形状の成形体得られ、熱処理工程において、その成形体を非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、熱硬化性樹脂が炭化して活性炭電極が得られる。そのため、この造粒工程乃至熱処理工程を経て作製された活性炭電極は、中空の球殻状粒子が相互に結合されて構成されることとなって、球殻状粒子の内部の空間によって活性炭組織内部にイオンが容易に通ることが可能な比較的大きい流路が備えられることとなると共に、中空の球殻状粒子の厚みすなわちイオンが通り抜けなければならない活性炭粉末の厚みは、球状粒子内において活性炭が略均一に分散させられている場合に比較して薄くなる。したがって、前記第1発明と同様にイオンの移動抵抗を小さくすることができて、十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極を製造することができるの

である。なお、前記の球殻状造粒粒子は、活性炭粉末と熱硬化性樹脂の他に、良好な成形性を得るため等の種々の添加物を含むものであっても良い。

【0013】

【発明の他の態様】ここで、前記の第2発明の活性炭電極の製造方法において、前記造粒工程は、好適には、(e) 前記活性炭粉末と前記熱硬化性樹脂とその熱硬化性樹脂を溶解する所定の溶剤とを混合してスラリーを作製する混合工程と、(f) そのスラリーを噴霧乾燥することにより、前記所定粒径の中空の球殻状造粒粒子を造粒する噴霧乾燥工程とを、更に含むものである。

【0014】このようにすれば、混合工程において、活性炭粉末と熱硬化性樹脂と溶剤とからスラリーが作製され、噴霧乾燥工程において、そのスラリーが噴霧乾燥されることにより中空の球殻状造粒粒子が造粒される。このような噴霧乾燥によれば、造粒された粒子は噴霧されたスラリー液滴が表面から乾燥させられることによって中空に形成されるため、内部に球状の空間を有する中空の球殻状造粒粒子を容易に得ることができる。

【0015】また、前記第2発明において、更に好適には、(g) 前記溶剤が、水、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、炭化水素、芳香族、テトラヒドロフラン、ジオキサン、およびシクロヘキサノンのうち少なくとも1種類以上から成るものである。これらの溶剤を用いれば、前記混合工程において熱硬化性樹脂が十分に溶解されて良好な分散性が得られるため、比較的均一な球殻状造粒粒子を造粒できて、比較的均一な組織を有する活性炭電極を得ることができる。

【0016】

【課題を解決するための第3の手段】また、前記の目的を達成するための第3発明の電気二重層コンデンサの要旨とするところは、前記第1発明の活性炭電極或いは前記第2発明の活性炭電極の製造方法により製造された活性炭電極を用いたことにある。

【0017】

【第3発明の効果】このようにすれば、前記第1発明の活性炭電極および前記第2発明の製造方法によって製造された活性炭電極は、活性炭粉末を含む中空の球殻状粒子が相互に結合されて構成される。したがって、電気二重層コンデンサは十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極から構成されることとなり、十分に小さい容量減少率を有することとなる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例を図面を参照して説明する。

【0019】図1は、本発明の一実施例の活性炭電極10を用いた電気二重層コンデンサ12の断面構造を模式的に示す図である。このコンデンサ12は、全体が箱型を成して、平板状の一对の活性炭電極10、10、それら一对の活性炭電極10、10を挟まれたセパレータ1

4、活性炭電極10、10の外側に順に設けられた一对の集電体16、16、一对の端子板18、18、一对の固定板20、20と、活性炭電極10、10の側面側に備えられて集電体16、16を支持するガスケット22、およびガスケット22の両面に備えられて固定板20、20を支持する一对の支持体24、24を備えたものであり、集電体16、16およびガスケット22により囲まれた内部には、例えば、電解液として30wt%の硫酸水溶液が注入されている。

【0020】上記一对の活性炭電極10、10は、例えば厚みが1mm程度とされたものであり、活性炭が炭素組織により結合させられた多孔質の活性炭-炭素複合体である。この活性炭電極10の組織は、図2に断面を拡大して模式的に示すように、活性炭粒子28が相互に結合させられることにより形成された多数の中空の球殻部30と、その球殻部30の内側にそれぞれ形成された球状の空隙とを有する球殻状粒子33が相互に結合されて成るものである。なお、図2においては、球殻部30は二層の活性炭粒子28から形成されているように描かれているが、殆どの球殻状粒子33は、実際には比較的多層の活性炭粒子28から球殻部30が形成されている。また、上記セパレータ14は、例えば厚みが0.2mm程度で活性炭電極10よりも面積がやや大きくされたガラス繊維不織布であり、活性炭電極10、10相互の接触による電氣的短絡を防止すると共に、前記電解液が自由に流通可能となるように多孔質に形成されている。すなわち、セパレータ14は活性炭電極10を構成する粒子は通さず、電解液のみを通すように構成されている。

【0021】また、前記集電体16、16は、例えばブチルゴムから成る例えば厚み0.2mm程度の導電性シートであり、活性炭電極10、10に通電するために設けられている。この集電体16、16は、活性炭電極10、10よりも大面積に形成されており、その活性炭電極10、10からはみ出した周縁部は前記ガスケット22および支持体24、24に挟まれることによって、セパレータ14を挟んで反対側に設けられている活性炭電極10或いは集電体16との接触を防止されている。

【0022】また、集電体16、16の外側に備えられた端子板18、18は、例えば厚みが0.2mm程度で活性炭電極10、10と同様な面積のアルミニウム製平板であり、この端子板18、18に設けられた図示しない一对の端子に電圧を印加することにより、集電体16、16を介して活性炭電極10、10に電力が供給されるようになっている。なお、上記の端子板18、18を構成するアルミニウム製平板は半田メッキが施されて無光沢に仕上げられている。また、固定板20、ガスケット22、支持体24、24は、何れもABS樹脂から成るものであり、固定板20は例えば2.0mm程度の厚みの平板状を成し、ガスケット22はセパレータ14を挟んだ一对の活性炭電極10、10の全体の厚みと同様な厚み、

支持体24、24は集電体16と端子板18を併せた厚みと同様な厚みでそれぞれ枠状を成している。なお、支持体24は、内周側部分が周縁部よりも薄くされて、ガasket 22との間に例えば0.1mm程度の隙間を形成しており、この隙間に集電体16が挟まれている。

【0023】上記の電気二重層コンデンサ12は、以下のように組み立てられる。すなわち、まず、活性炭電極10、10をセパレータ14を挟んで対向させ、その両面から集電体16、16を接着する。次いで、ガasket 22、支持体24、24をこれらの周囲に配置して集電体16、16を挟んだ後、それらガasket 22および支持体24、24の周囲に、例えばエポキシ樹脂を塗り込んで固着し、例えばガasket 22に設けられている図示しない注入孔から前記電解液を所定量注入して封止する。更に、端子板18、18を両面から集電体16、16に圧着した後、固定板20、20を例えば4か所においてボルトおよびナット26によって両面から固定することにより、電気二重層コンデンサ12が得られる。

【0024】以上のように構成された電気二重層コンデンサ12は、図3に模式的に示すように、電圧が印加されて多数の活性炭粒子28の表面に電解質溶液中のプラス或いはマイナスのイオン（すなわち、 H^+ 或いは SO_4^{2-} ）がそれぞれ吸着されて電気二重層が形成されることによって充電が行われる。このとき、活性炭電極10は、前記図2に示されるように多数の活性炭粒子28すなわち活性炭粉末を含む中空の球殻状粒子33が相互に結合されて構成されていることから、上記のイオンは球殻状粒子33相互、および活性炭粒子28相互の間に形成された隙間を通して移動することとなるが、この際の移動抵抗等によってイオンの易動度、すなわち、大電流放電時の静電容量の低下の程度が決定される。

【0025】ここで、前記活性炭電極10の製造方法を図4に示す工程図を参照して説明する。まず、工程1において、例えば嵩密度0.20g/cm³、BET法によって測定した比表面積1700m²/g程度の活性炭粉末70wt%程度、および熱硬化性樹脂としてのフェノール樹脂30wt%程度に、例えばアセトン等の溶剤を200wt%程度（活性炭粉末とフェノール樹脂との混合物の全量に対する値）加えて、例えばプラネタリーミキサー等で混合することにより、溶剤中に活性炭粉末と熱硬化性樹脂とが均一に分散させられたスラリーを得た。なお、溶剤の添加は、例えば、活性炭粉末と熱硬化性樹脂とを混合した後に行っても差し支えない。

10

20

30

40

*

*【0026】続く工程2において、上記のスラリーを例えばスプレードライヤで200℃程度の所定の温度で噴霧乾燥することにより、図5に示すように、活性炭粒子28がフェノール樹脂34で結合させられることにより、例えば、平均粒径100μm程度、嵩密度0.35~0.41g/cm³程度の中空球状に形成された球殻状造粒粒子36を得た。なお、上記工程1においては、球殻状造粒粒子36の平均粒径等が上記の目的の値となるように、溶剤の添加量が適宜設定されてスラリーの粘度等の特性が調整される。そして、工程3において、このようにして得られた球殻状造粒粒子36を、例えば2tonf/cm²程度のプレス圧力で冷間加圧成形することにより、例えば70×50×1mm程度の寸法の成形体を作製し、工程4において、例えば電気炉によってN₂ガス雰囲気中900℃で2時間熱処理することにより、フェノール樹脂34が炭化されて前記図2に示される組織が形成され、活性炭-炭素複合材料である活性炭電極10が得られる。このとき、活性炭電極10の焼結密度は、例えば、0.50~0.60g/cm³程度であった。なお、本実施例においては、上記工程1が混合工程に、工程2が噴霧乾燥工程に、工程3が成形工程に、工程4が熱処理工程にそれぞれ対応する。また、熱処理工程における昇降温速度は、例えば10℃/hである。

【0027】下記の表1は、上記のようにして造粒された球殻状造粒粒子36、およびその球殻状造粒粒子36から製造された活性炭電極10の特性を評価した結果を示すものである。表において、1~6はスプレードライヤで造粒を行った本発明の実施例を、7~9は従来の攪拌混合により造粒を行った比較例をそれぞれ示す。また、実施例および比較例の何れにおいても、溶剤を変更した他はそれぞれ全て同様な条件で造粒や活性炭電極10の製造等を行った。なお、従来の攪拌混合による造粒は、例えば、工程1の混合工程後に、例えば真空乾燥機を用いてスラリーを真空中50℃で3時間程度乾燥することにより残存する溶剤を除去して固化し、これを例えばアトライタ等によって粉碎し、更に例えば#70程度のメッシュを通すことにより所定粒度に造粒するものである。但し、この攪拌混合による場合には、スラリーの粘度を比較的高くする方が脱溶剤時間を短くできて好ましいことから、混合工程における溶剤の添加量は例えば150wt%程度とされる。

【0028】

【表1】

No.		造粒方法	溶 剤	造粒粒子特性		電極特性			
				粒子形状	高密度 g/cm ³	焼結 密度 g/cm ³	コンデンサ特性		
							容量1 F	容量2 F	容量減 少率%
実 施 例	1	スプレードライヤ	7t17	中空の球殻状	0.36	0.53	207	182	12
	2		テトラヒドフラン		0.39	0.57	189	161	15
	3		エタノール		0.38	0.55	221	192	13
	4		ブタノール		0.39	0.56	189	164	13
	5		メチルベンゼン		0.41	0.58	194	161	17
	6		シクロヘキサン		0.38	0.54	198	166	16
比較例	7	攪拌混合	7t17	中空の異形	0.40	0.65	205	143	30
	8		エタノール		0.42	0.67	212	142	33
	9		シクロヘキサン		0.40	0.66	203	134	34

【0029】上記の表において、「嵩密度」はJIS Z 2504に準拠して測定されるものであり、所定容積の容器中に球殻状造粒粒子36を静かに容器の上端一杯まで流し入れたときに、(粉体重量/容器容積)として算出される。また、「容量1」は放電電流が0.1Aのときの静電容量であり、「容量2」は放電電流が10Aのときの静電容量である。これらの静電容量は、得られた活性炭電極10を用いて前記図1の構造の電気二重層コンデンサ12を作製し、例えば0.9Vで30分定電圧充電後、0.45Vになるまで上記電流値で定電流放電し、 $C = (i \cdot \Delta t) / \Delta V$ [但し、静電容量をC(F)、放電電流をi(A)、電圧降下に要した時間を Δt (sec)、電圧降下を ΔV (V)とする]によって求めたものである。また、「容量減少率」は、小電流で放電して測定した静電容量が大電流で放電したときにどれだけ減少するかを百分率で示したものであり、 $[(\text{容量1} - \text{容量2}) / \text{容量1}] \times 100$ で求めた。

【0030】上記表から明らかなように、比較例7～9では容量減少率が30%以上であるのに対し、実施例1～6においては、容量減少率が12～17%程度と比較例の1/2程度となる。すなわち、本実施例の活性炭電極10によれば、大電流放電時にも比較的高い静電容量を得ることができる。なお、上記表の実施例においては、実施例1から6に向かうに従って沸点が高くなるように溶剤が選択されているが、嵩密度や焼結密度等の値から明かなように、溶剤の沸点が異なることによる相違は特に生じない。

【0031】以上説明したように、本実施例によれば、活性炭電極10の組織は、活性炭粒子28により形成された多数の中空の球殻部30と、その球殻部30の内側にそれぞれ形成された球状の空隙32とを有する球殻状粒子33が相互に結合されて構成される。そのため、その空隙32によって活性炭組織内部にイオンが容易に通

ることが可能な比較的大きい流路が備えられることとなると共に、中空の球殻状粒子33の厚み(球殻部30の厚み)すなわちイオンが通り抜けなければならない活性炭粒子28の厚みは、球状粒子内において活性炭粒子28が略均一に分散させられている場合に比較して薄くなる。これにより、活性炭組織がイオンに与える移動抵抗が小さくなり、十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極10を得ることができる。

【0032】また、本実施例によれば、工程2の造粒工程において、活性炭粉末とフェノール樹脂34とから例えば100 μm 程度の所定粒径の球殻状造粒粒子36が造粒され、工程3の成形工程において、その球殻状造粒粒子36から所定の電極形状の成形体得られ、工程4の熱処理工程において、その成形体を非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、フェノール樹脂34が炭化して活性炭電極10が得られる。そのため、この造粒工程乃至熱処理工程を経て作製された活性炭電極10は、中空の球殻状粒子33が相互に結合されて構成されることとなる。したがって、前述のようにイオンの移動抵抗を小さくすることができて、十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極10を製造することができるのである。

【0033】また、本実施例においては、工程1の混合工程において、活性炭粉末とフェノール樹脂と溶剤とからスラリーが作製され、工程2の噴霧乾燥工程において、そのスラリーが噴霧乾燥されることにより球殻状造粒粒子36が得られる。このような噴霧乾燥によれば、球殻状造粒粒子36は噴霧されたスラリー液滴が表面から乾燥させられることによって中空に形成されるため、内部に球状の空間を有する球殻状造粒粒子36を容易に得ることができる。なお、スプレードライヤで噴霧乾燥する場合に得られる球殻状造粒粒子36は、必ずしも完全な中空球にはならず、例えば、図6(a)～(c)に示されるように、球殻部30の内側の空間が外部と連通して

いる状態のものや、いびつな形状となったもの、或いは球体の一部が窪んで空隙 32 が外部に露出したもの等を含むが、これらの場合にも成形される際にはその空隙 32 に由来するイオンの大きな流路が形成されることから、完全な中空の球殻状造粒粒子 36 の場合と同様な効果が得られることから、「中空粒子」とは、粉体の球殻部の内側に空間を有するもの全てを含むものである。

【0034】また、本実施例によれば、スラリーを作製するための溶剤は、水、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、炭化水素、芳香族、テトラヒドロフラン、ジオキサン、およびシクロヘキサノンの何れかであるため、工程 1 の混合工程においてフェノール樹脂が十分に溶解されて良好な分散性が得られることとなり、比較的均一な球殻状造粒粒子 36 が得られて、比較的均一な組織を有する活性炭電極 10 を得ることができる。

【0035】また、本実施例によれば、電気二重層コンデンサ 12 は、活性炭粒子 28 により形成された多数の中空の球殻部 30 と、その球殻部 30 の内側にそれぞれ形成された球状の空隙 32 とを有する球殻状粒子 33 が相互に結合された活性炭組織を備えて、十分に高いイオン易動度を有する活性炭電極 10 から構成されるため、前記表 1 に示されるように、小電流で放電する場合と大電流で放電する場合との静電容量の差が小さく、十分に小さい容量減少率を有する。すなわち、電気二重層コンデンサ 12 の充電或いは放電が行われるに際しては、放電電流が大きくなるとイオン易動度が相対的に不十分となること等に起因して電圧降下が生じることから、大電流で放電が行われる場合には静電容量が減少することとなるが、活性炭電極 10 のイオン易動度が十分に高ければ電圧降下が低減されて容量減少率が比較的小さくなるのである。

【0036】また、本実施例によれば、球殻状造粒粒子 36 は中空粒子に形成されて嵩密度が比較的小さくされているため、工程 3 の成形工程において成形するに際して比較的成形体密度を低くしても、球殻状造粒粒子 36 相互の接触面積を大きくすることが可能である。そのため、活性炭電極 10 の機械的強度を維持したまま焼結密度を低くすることができて、一層高い静電容量の電気二重層コンデンサ 12 を得ることができる。

【0037】以上、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は、更に別の態様でも実施される。

【0038】例えば、前述の実施例においては、嵩密度が 0.20g/cm^3 、比表面積が $1700\text{m}^2/\text{g}$ 程度の活性炭粉末を用いて活性炭電極 10 を作製したが、用いられる活性炭粉末は適宜変更され、例えば、比表面積が数百 m^2/g 程度、或いは数千 m^2/g 程度の活性炭粉末が用いられても良い。但し、比表面積が小さ過ぎる場合には静電容量が小さくなり、反対に大き過ぎる場合には造粒および成形が困難となるため、 $700\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 程度が好ましい。

【0039】また、実施例においては、フェノール樹脂の添加量を $30\text{wt}\%$ としたが、この添加量は、球殻状造粒粒子 36 の成形性や電気二重層コンデンサ 12 の静電容量との兼ね合い等により適宜変更され、 $30\text{wt}\%$ より少なく或いは多くされても良い。

【0040】また、実施例においては、成形工程において冷間加圧成形によって造粒粉体から所定の成形体を成形したが、例えばホットプレス等の熱間加圧成形や、押し出し成形法、射出成形法、粉末圧延法、ドクターブレード法等によって成形を行っても差し支えない。但し、実施例で得られる球殻状造粒粒子 36 は図 5 に示されるように外表面にフェノール樹脂の皮膜が形成されていることから、冷間加圧成形により成形することが可能であるため、成形時間を短縮するために冷間加圧成形によることが好ましい。

【0041】また、実施例においては、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂を用いたが、例えば、尿素樹脂やメラミン樹脂等の他の熱硬化性樹脂を用いても良い。

【0042】また、工程 1（混合工程）において用いられる溶剤は、実施例で示したもの他に、種々のものを用いることが可能である。例えば、アセトン以外のケトン類、メタノール以外のアルコール類、ジエチルエーテル以外のエーテル類、酢酸メチル以外のエステル類、ヘキサン以外の炭化水素類、およびトルエン等の芳香族類が用いられ得る。すなわち、混合工程において熱硬化性樹脂が十分に溶解されて良好な分散性が得られる溶剤であれば、種々のものを用いることが可能である。なお、実施例においては、溶剤の添加量が活性炭粉末および熱硬化性樹脂の混合物の全量に対して $200\text{wt}\%$ とされたが、この添加量は、工程 1（混合工程）および工程 2（噴霧乾燥工程）において望ましい混合物の粘度に応じて適宜変更される。

【0043】また、実施例においては、本発明が電気二重層コンデンサ 12 に用いられる活性炭電極 10 の製造に適用された場合について説明したが、本発明は、他の例えば電池等に適用される活性炭電極 10 の製造にも同様に適用される。

【0044】また、工程 2（噴霧乾燥工程）や工程 4（熱処理工程）等における温度や雰囲気等の条件は適宜変更される。例えば、熱処理の際の雰囲気は実施例で示された N_2 ガス雰囲気その他、アルゴンガス雰囲気や真空中等とされても良く、温度は例えば 600°C 程度、或いは 1000°C 程度とされても良い。すなわち、熱処理の際の雰囲気および温度は、活性炭が酸化させられない雰囲気の範囲内で適宜変更される。

【0045】また、工程 3（成形工程）における成形条件、例えば圧力や成形寸法は、必要な活性炭電極 10 の大きさや混合粉体の見掛け密度等に応じて適宜変更される。

【0046】その他、一々例示はしないが、本発明はそ

の主旨を逸脱しない範囲で適宜変更を加え得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の活性炭電極が適用された電気二重層コンデンサの断面構造を示す図である。

【図2】図1の活性炭電極の組織を拡大して示す模式図である。

【図3】図1の電気二重層コンデンサの作動を説明するための模式図である。

【図4】図1の活性炭電極の製造方法を示す工程図である。

*

*【図5】図4の製造方法の工程2において作製される球殻状造粒粒子を示す図である。

【図6】(a)乃至(c)は、活性炭組織を構成する球殻状粒子或いは図4の工程2によって得られる球殻状造粒粒子の種々の形状の一例を示す図である。

【符号の説明】

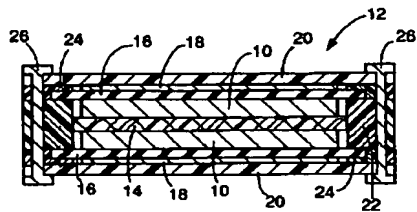
28：活性炭粒子

30：球殻部

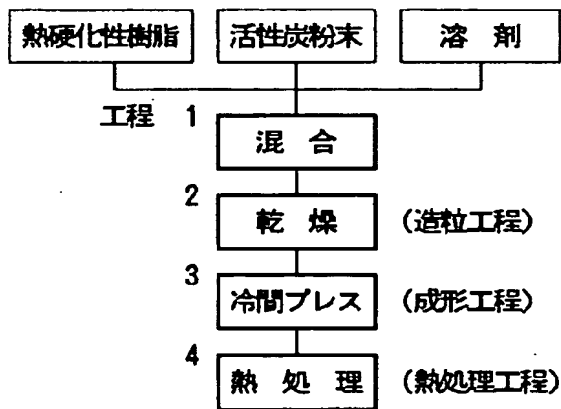
32：空隙

33：球殻状粒子

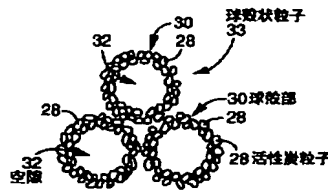
【図1】



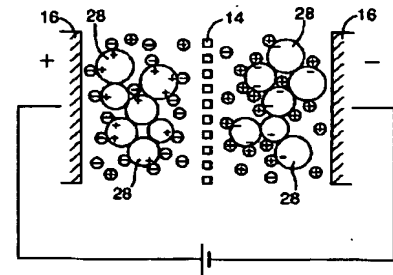
【図4】



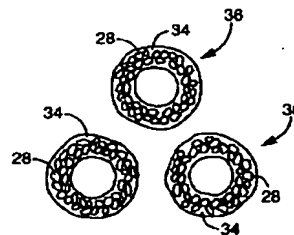
【図2】



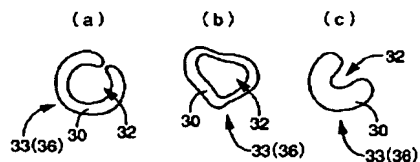
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 高木 忍
愛知県丹羽郡大口町大字余野字宮前58番地

(72)発明者 清水 孝純
愛知県一宮市大字高田字北門37番地
(72)発明者 小玉 健二
愛知県名古屋市南区白水町 8 至誠寮